

ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS EN RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA ACEROS INOXIDABLES QUE PRESENTAN CORROSIÓN POR PICADURAS.

Transient Analysis on Electrochemical Noise to Stainless Steels that Exhibiting Pitting Corrosion.

RESUMEN

En este trabajo se muestran los resultados de las mediciones de ruido electroquímico para materiales que presentan corrosión por picaduras, analizando los transitorios presentados en las series de tiempo en potencial y corriente, correlacionándolos con microscopia electrónica de barrido (MEB). Se realizaron mediciones electroquímicas a diferentes tiempos de exposición para efectuar la correlación. Los materiales empleados fueron, acero inoxidable austenítico 316 y dúplex 2205; los electrolitos utilizados $FeCl_3$ y $NaCl$. El análisis de MEB muestra que los transitorios presentados en las series de tiempo, efectivamente corresponden con la actividad de nucleación de picaduras desarrollada en la superficie de los electrodos.

PALABRAS CLAVES: corrosión por picado, ruido electroquímico, técnicas Electroquímicas.

ABSTRACT

In the present work shows the results obtained from electrochemical noise measurements for materials exhibiting pitting corrosion, the transients presented in the series of potential and current time were analyzed, correlating with an analysis by scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical measurements were made at different exposure times to calculate the correlation. The materials used were stainless steel austenitic 316 and duplex 2205, the used were electrolytes $FeCl_3$ and $NaCl$. SEM analysis shows that the transients presented in the time series, really correspond to the activity of nucleation of pits developed on the surface of the electrodes.

KEYWORDS: corrosion pitting, Electrochemical noise, Electrochemical Techniques.

FRANCISCO ESTUPIÑAN L.

Ingeniero Industrial, M. Sc.
Estudiante de doctorado
Centro de Investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C
francisco.estupinan@cimav.edu.mx

JOSÉ LUIS TRISTANCHO R.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.C
Profesor Asistente.
Facultad de Ingeniería Mecánica.
Universidad Tecnológica de Pereira.
josetris@utp.edu.co

FACUNDO ALMERAYA C.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D
Investigador Titular C.
Centro de Investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C.
facundo.almeraya@cimav.edu.mx

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable, (siglas en ingles, SS, Stainless Steel) así como aleaciones base níquel, aluminio, titanio,

cobre y otros metales sufren severos daños por corrosión localizada en diferentes ambientes, especialmente en los que contienen iones cloro [6]. Estos materiales forman una película pasiva la cual es delgada, la capa de óxido es

Fecha Recepción: 9 de Septiembre de 2010

Fecha aceptación: 15 de Noviembre de 2010

formada de forma natural en la superficie del metal y reduce grandemente la velocidad de corrosión de los materiales. Las películas pasivas son susceptibles al rompimiento localizado, resultando en una disolución acelerada del metal [1].

La técnica de Ruido Electroquímico (por sus siglas en inglés, EN, electrochemical noise) ha sido muy empleada en años recientes y se ha constituido como una técnica prometedora para el análisis de la intensidad e identificación del proceso de corrosión. Durante un proceso de corrosión el cual es predominantemente de naturaleza electroquímica, las reacciones catódicas y anódicas pueden causar transitorios en las cargas eléctricas en un electrodo. Estos transitorios se manifiestan en la forma de ruido en potencial y corriente [2]. Los procesos de corrosión pueden ser investigados mediante la observación del Ruido Electroquímico. En el caso de la corrosión por picaduras, el cual es un caso especial de corrosión localizada, existen varios métodos para el análisis de los datos de ruido, entre los más populares están el índice de picado y densidad de poder espectral [3]. El ruido electroquímico parece reflejar la suma individual de los eventos aleatorios, y el valor de la raíz media cuadrática (por sus siglas en inglés, RMS, Root Mean Square) de amplitud de estos eventos o desviación estándar se ha visto que provee la huella dactilar de la cantidad de metal disuelto, dependiendo de la combinación metal-medio ambiente. Para el análisis de ruido electroquímico, los datos de ruido en potencial y corriente deben ser recolectados simultáneamente. La aproximación experimental para la recolección de los datos de EN requiere el uso de dos electrodos de trabajo (por sus siglas en inglés, WE, Work Electrodes) nominalmente idénticos, los cuales son acoplados a través de un amperímetro de resistencia cero (por sus siglas en inglés, ZRA, zero-resistance ammeter). Actualmente, existen diferentes formas para analizar los datos de EN. En las técnicas usuales para la medición de ruido electroquímico (por sus siglas en inglés, ENM, Electrochemical Noise Measurement), las fluctuaciones de la corriente son seguidas a través de dos electrodos nominalmente idénticos y son medidas por un ZRA, al mismo tiempo, las fluctuaciones en voltaje son medidas con respecto a un electrodo de referencia (RE, Reference Electrode). De esta forma, el cálculo de la resistencia al ruido (por sus siglas en inglés, Rn, Noise Resistance), es realizado tomando la razón de la desviación estándar del voltaje (σ_v) entre la desviación estándar de la corriente (σ_i) [4]. Por lo anterior, el objetivo del trabajo es analizar los transitorios presentados en las series de ruido electroquímico y evaluar la correlación con las microfotografías del MEB.

2. CONTENIDO

2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los materiales empleados en este trabajo de investigación fueron el acero inoxidable austenítico 316 y el acero dúplex austenítico - ferrítico 2205.

2.1.1. Preparación de Electroodos

Los electrodos fueron cortados de una barra de acero inoxidable 316 y dúplex 2205 de diámetro 1.13 cm, se les unió un alambre de cobre sin aislante en los extremos, para realizar el contacto eléctrico en el momento de los ensayos electroquímicos y se encapsularon en resina epóxica como se puede observar en la figura 1. El área de exposición de la muestra es de 1cm^2 .



Figura 1. Montaje de los electrodos de SS 316 y dúplex 2205 de 1cm^2 de superficie expuesta.

Posteriormente los electrodos fueron desbastados hasta lija grado 600, enjuagados con agua destilada y secados con alcohol y aire caliente a presión. Los electrodos fueron guardados en un desecador por un tiempo de 24 hrs. aproximadamente para asegurar la formación de la película pasiva.

Los electrolitos empleados en la investigación fueron cloruro férrico (FeCl_3) al 6 %w y cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%w, estas soluciones fueron preparadas con productos químicos grado reactivo y agua destilada.

2.1.2. Sistema Electroquímico

Los experimentos fueron realizados por inmersión en un vaso de precipitado de vidrio con capacidad de 250 mL. La temperatura de trabajo fue a temperatura ambiente 25 ± 2 °C. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

Se emplearon dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos, uno como electrodo de trabajo y otro como electrodo auxiliar. El electrodo de referencia empleado fue el de calomel saturado, el arreglo empleado se muestra en la figura 2.

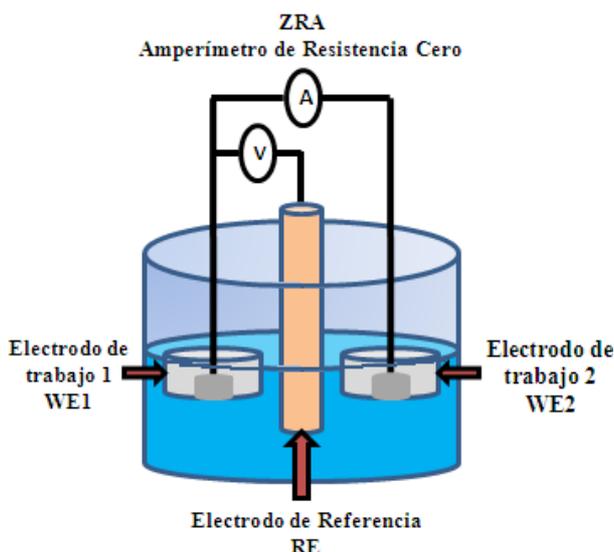


Figura 2. Esquema del arreglo experimental empleado para las pruebas electroquímicas.

Se empleó un puente salino con una solución de NaCl al 10% en ambas soluciones, con el fin de conservar las mismas condiciones en todos los experimentos.

Las mediciones de ruido electroquímico fueron llevadas a cabo una vez que el potencial a circuito abierto presentaba estabilización, en un potenciostato solartron. El número de puntos muestreados fue de 500, 1000, 2500 y 4096 puntos a una velocidad de 1 punto/s. Para cada uno de los experimentos se emplearon electrodos nuevos. Una vez finalizada la prueba electroquímica, las muestras fueron secadas con alcohol y aire caliente a presión y guardadas en un desecador para posteriormente realizar el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).

La composición química de los materiales empleados se muestra en la tabla 1.

Material	Elementos						
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	N
SS 316	0.08	1.47	0.69	16.65	2.094	10.45	
Duplex 2205	0.028	1.6	0.44	23.012	2.973	5.876	0.165

Tabla 1. Composición química de los materiales

2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 y 4 se muestran las series de tiempo en potencial y corriente respectivamente, para las ENM a 500, 1000, 2500 y 4096 puntos en los cuales se realizaron las mediciones para el acero inoxidable dúplex 2205. El electrolito correspondiente a esta gráfica es el FeCl₃ al 6%.

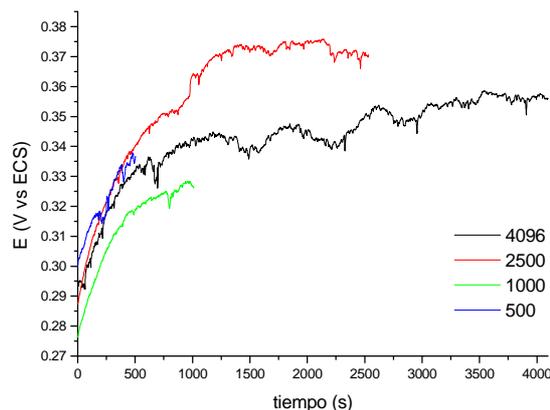


Figura 3. Series de tiempo en potencial

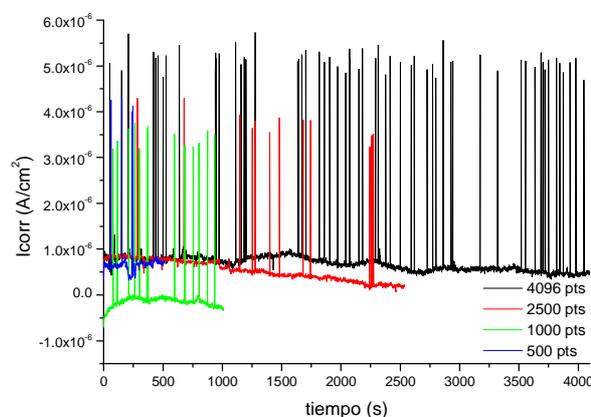


Figura 4. Series de tiempo en corriente

Se puede observar en las figuras 3 y 4, que sin importar el número de puntos muestreados, la tendencia del comportamiento del electrodo de trabajo es el mismo. Así también, se observan transitorios anódicos en la serie de tiempo de corriente y que son reafirmados con los generados en la serie de tiempo de potencial; los transitorios de corriente tienen tiempos de duración muy cortos y una intensidad baja de 4×10^{-6} ; lo cual representan picaduras metaestables. Ya que este tipo de materiales presenta una película pasiva debido a los elementos aleantes presentes en él, se puede atribuir que la causa del ataque por parte del medio FeCl₃ se debe a defectos superficiales, heterogeneidades en el material durante el proceso de desbaste, etc.

En la figura 5 se muestran las microfotografías realizadas por MEB, correspondientes a las series de tiempo 3 y 4.

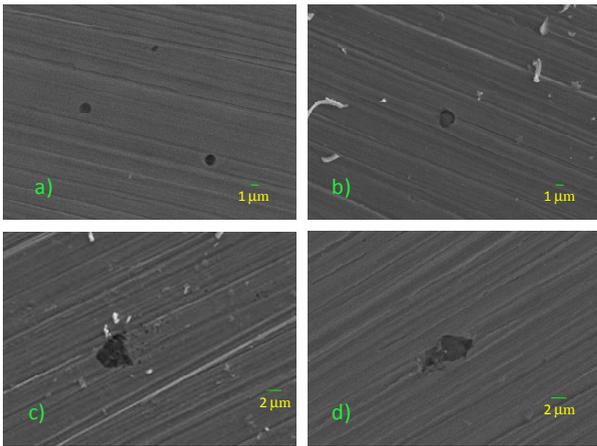


Figura 5. Microfotografías tomadas por MEB a 3500X, correspondientes al acero dúplex 2205 en FeCl₃ 6%. a) 500, b)1000, c)2500 y d)4096 puntos.

En la microfotografía se puede observar la forma en la que se va desarrollando la nucleación de la picadura, para la cual a un tiempo de exposición de 500 s, se encontraron nucleaciones de 1μm y a medida que el tiempo de exposición de la muestra en el medio aumenta, la nucleación de la picadura se incrementa de tal manera que se encontraron picaduras con un tamaño aproximado de 4μm aproximadamente para un tiempo de 4096 s. En el análisis de las muestras por MEB se observó que la densidad de nucleaciones de picaduras correspondía a los transitorios observados en las series de tiempo.

Las figuras 6 y 7 presentan las series de tiempo en potencial y corriente respectivamente, para las ENM a 500, 1000, 2500 y 4096 puntos para el SS 316 en la solución de FeCl₃ al 6%.

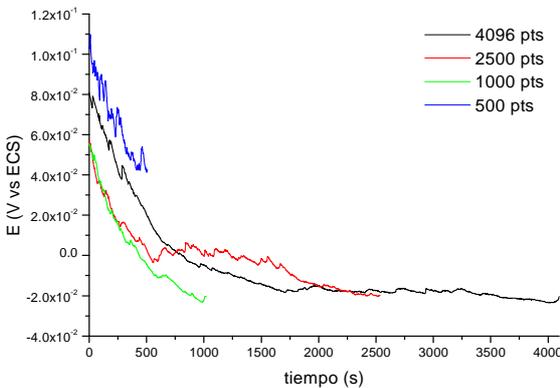


Figura 6. Series de tiempo en potencial

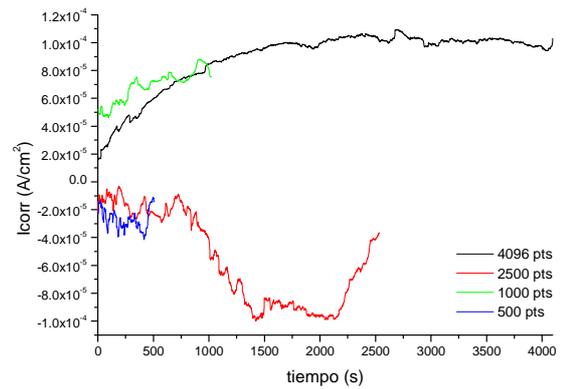


Figura 7. Series de tiempo en corriente

En la serie de tiempo en potencial se observa que los transitorios presentan la misma tendencia. A diferencia del Dúplex 2205, en este material se presenta una mayor actividad de nucleaciones, por lo cual no es posible observar los transitorios en una forma clara. Para poder observar más fácilmente estos transitorios se realizó la eliminación de la tendencia mediante el método de mínimos cuadrados, como se puede observar en la figura 8.

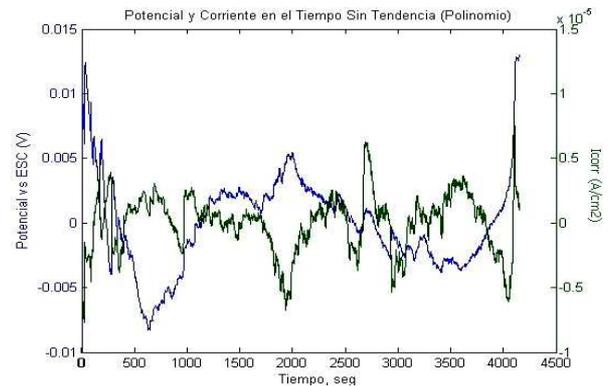


Figura 8. Serie de tiempo en potencial y corriente sin tendencia, SS 316 en FeCl₃ 6%

En la figura 9 se presentan las microfotografías en las cuales se observa que existe un mayor número de nucleaciones de picadura a diferencia del dúplex 2205 en el cual se presentaban en forma aislada, esto concuerda con los resultados obtenidos en las series de tiempo. Se observa un crecimiento de la picadura hasta 6μm de largo y 3μm de ancho aproximadamente a un tiempo de experimentación de 4096 pts.

En lo correspondiente a las mediciones en NaCl 3.5% se muestran únicamente las gráficas de serie de tiempo sin tendencia, procesadas mediante el método de mínimos cuadrados utilizando un polinomio de grado 3 para los dos materiales, ya que la tendencia en el comportamiento a 500, 1000, 2500 y 4096 es prácticamente la misma, tanto en el potencial como en la corriente.

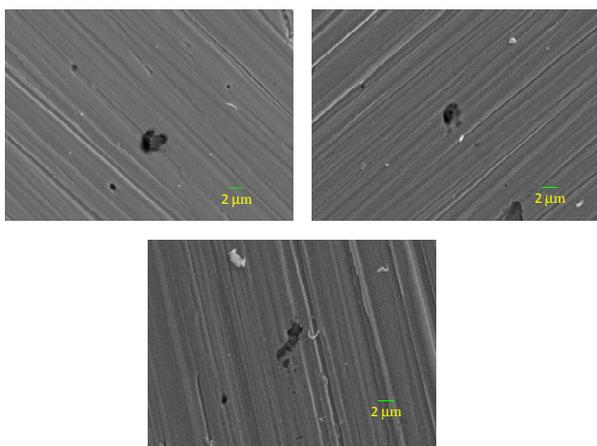


Figura 9. Microfotografías tomadas por MEB a 3500X, correspondientes al acero 316 en FeCl₃ 6%. a)500, b)1000, c)4096 puntos.

La figura 10, muestra la serie de tiempo en potencial y corriente sin tendencia para el acero inoxidable dúplex 2205 en la solución de NaCl al 3.5% en la cual se manifiesta actividad de corrosión localizada, específicamente nucleación de picaduras, ya que los transitorios tienen un tiempo de vida muy corto, lo cual indica que existe una disolución del material mínima en un solo punto. En el rango de 500 a 1000 puntos, se presentan 2 caídas de voltaje que se correlacionan perfectamente con las señales en corriente, las cuales tienen un tiempo de vida mayor al que presentan la mayoría de las señales, esto es originado por la concentración de iones cloruro en alguna de las picadura, la cual provoca una disolución preferencial en comparación de las otras nucleaciones de picadura.

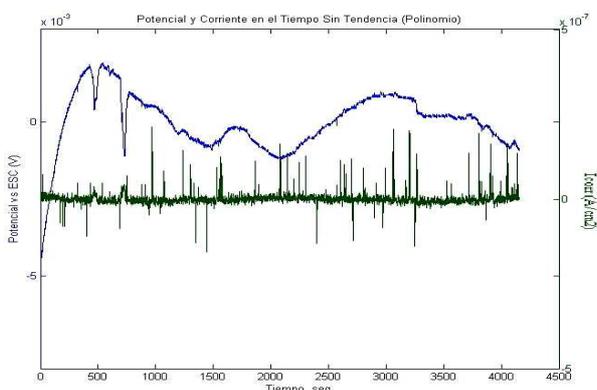


Figura 10. Serie de tiempo en potencial y corriente sin tendencia, Dúplex 2205 en NaCl 3.5%

En el análisis mediante MEB a 500 puntos se observó muy pocas nucleaciones de picaduras, y las que se detectaron, se encontraban de forma muy superficial en la muestra.

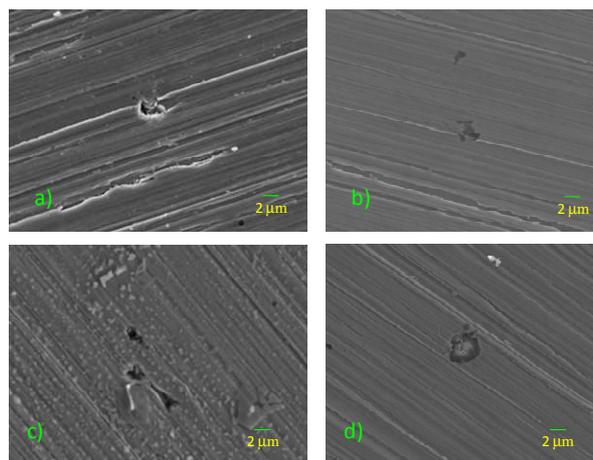


Figura 11. Microfotografías tomadas por MEB a 3500X, correspondientes al acero dúplex 2205 en NaCl 3.5% a) 500, b)1000, c)2500 y d)4096 puntos.

En comparación con los resultados obtenidos en el medio FeCl₃ para este material, las intensidades en los transitorios en corriente son menores, siendo estas de 2.5×10^{-7} , lo cual también se puede ver en las microfotografías anteriores, las cuales tienen menor tamaño y menor profundidad.

La figura 12, muestra los registros de potencial y corriente en el tiempo para el acero inoxidable 316 en NaCl. Esta gráfica es característica de una corrosión localizada.

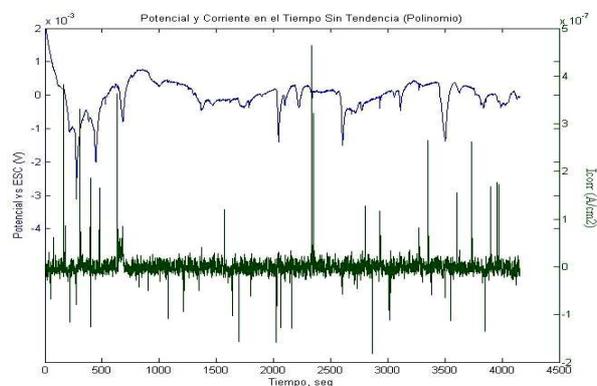


Figura 12. Serie de tiempo en potencial y corriente sin tendencia, SS 316 en NaCl 3.5%.

Analizando conjuntamente las series de tiempo (figura 12) y las microfotografías de la figura 13, se encuentra que existen transitorios en ambas direcciones, esto depende de cuál sea el electrodo de trabajo en el que se produce el proceso anódico [7]. El tamaño de las nucleaciones de las picaduras en promedio es de aproximadamente de $3.5\mu\text{m}$ para un tiempo de 4096 s. En comparación con lo observado en el medio de FeCl₃ mediante el análisis de MEB, existe una menor densidad de nucleaciones de picado.

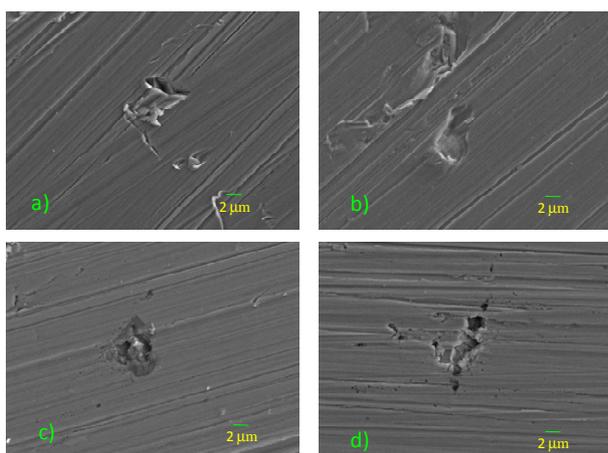


Figura 13. Microfotografías tomadas por MEB a 3500X, correspondientes al acero SS 316 en NaCl 3.5%. a) 500, b)1000, c)2500 y d)4096 puntos.

En la tabla 2 se muestra un condensado de los resultados obtenidos (índice de localización, IL; densidad de corriente de corrosión, I_{corr} ; y R_n) de los ensayos electroquímicos, en los cuales se ratifican los obtenidos mediante el análisis por MEB. El polinomio utilizado para el análisis estadístico fue de 3^{er} grado.

Tanto el acero dúplex 2205 como el inoxidable austenítico 316 presentaron un índice de localización correspondiente a un tipo de corrosión localizada según la tabla 3.

Material	Solución	Parámetros Electroquímicos		
		I_{corr} (A/cm ²)	IL	R_n (Ω-cm ²)
Duplex 2205	FeCl ₃	3.26E-06	0.6017	7965.6
	NaCl	4.7473E-07	0.1118	54768
SS 316	FeCl ₃	1.64E-05	0.2271	1582
	NaCl	1.2202E-06	0.1013	21307

Tabla 2. Resultados de las pruebas electroquímicas.

IL	Tipo de Corrosion
0.1 - 1	Localizada
0.01 - 0.1	Mixta
0.001 - 0.01	Generalizada

Tabla 3. Intervalos de valores de IL propuestos en [5] para indicar el tipo de corrosión.

3. CONCLUSIONES

En los análisis por MEB se encontró una densidad de nucleaciones que presentan una buena correlación con los transitorios observados en las series de tiempo de potencial y corriente.

Los transitorios observados en la serie de tiempo en corriente presentan tiempos de duración muy cortos en la mayoría de los ensayos, excepto en el inoxidable 316 en FeCl₃, lo cual indica que se trata de una actividad de corrosión localizada, correspondiente a nucleaciones de picaduras en distintas zonas del material expuesto en la

solución, de las cuales no todas tiene las condiciones para seguir desarrollándose.

El material con mayor índice de localización lo presentó el inoxidable dúplex 2205 en FeCl₃ y el menor fue el inoxidable austenítico 316 en la solución de NaCl.

La mayor densidad de corriente de corrosión la presentó el SS 316 en la solución de FeCl₃ con 1.64×10^{-5} A/cm² y la menor el Dúplex 2205 en el NaCl con 4.74×10^{-7} .

N. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] K. Darowicki, A. Mirakowski, S. Krakowiak, "Investigation of pitting corrosion of stainless steel by means of acoustic emission and potentiodynamic methods", *Corrosion Science* **45**, (2003)
- [2] S. Girija, U. Kamachi Mudali, V.R. Raju, R.K. Dayal, H.S. Khatak, Baldeb Raj., "Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method", *Mat. Sci. and Eng.* **A407**, 188, (2005).
- [3] J. Smulko, K. Darowicki, A. Zielinski, "Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity", *Elect. Comm.* **4**, 388, (2002).
- [4] G. Miramontes de León, D.C. Farden, and D.E. Tallman, "Transient Analysis and Simulation of Pitting Corrosion for the Estimation of Noise Resistance", *Corrosion Science*, (2000)
- [5] Kelly, Inman y Hudson. "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications", *ASTM SP-1277*. ASTM. (1996).

Referencias de libros:

- [6] Z. Szklarska-Smialowska., *Pitting Corrosion of Metals*, p. 1, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, (1986).
- [7] J. Botana Pedemonte, M. Marcos Barcena, A. Aballe Villero, "Ruido Electroquímico, Métodos de Análisis", p. 25, SEPTEN EDICIONES, Oviedo, España, (2002).